

PAT-NO: JP02001313064A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001313064 A

TITLE: LEAD STORAGE BATTERY AND ITS ADDITIVE AGENT

PUBN-DATE: November 9, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IKEDA, SHOICHIRO	N/A
YAMASHITA, MASAMICHI	N/A
KOZAWA, AKIYA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MASE SHUNZO	N/A
TAGAWA KAZUO	N/A
KOZAWA AKIYA	N/A

APPL-NO: JP2000169775

APPL-DATE: April 28, 2000

INT-CL (IPC): H01M010/08, H01M004/14 , H01M004/62

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent a degradation of a capacity accompanying a charge/ discharge electricity of a lead storage battery, to reduce an internal resistance, and to increase capacity of a battery.

SOLUTION: The lead storage battery includes polyacrylic acid or its ester, and polyvinyl alcohol in an electrolyte and/or a negative electrode active-material molding body. Moreover, an additive agent for the lead storage battery contains at least 1 kind in a group consisting of stannous sulfate, stannic sulfate, and colloid-like lead sulfate, and at least 1 kind in a groups consisting of polyacrylic acid, polyacrylic acid ester, and polyvinyl alcohol soluble lignin.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2002-285542

DERWENT-WEEK: 200241

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Lead storage battery for use in electric vehicle, has addition agent that contains polyacrylic acid or polyacrylic ester, in the electrolyte and molded active negative plate casting

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

NOVELTY - The lead storage battery has addition agent that contains polyacrylic acid, polyacrylic ester, polyvinyl alcohol, soluble lignin, sulfuric acid or colloidal lead sulfate, in the electrolyte and a molded active negative plate casting.



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアクリル酸またはそのエステルを、電解液中および/または負極活物質成形体中に含むことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項2】 ポリアクリル酸またはそのエステルとポリビニルアルコールとを、電解液中および/または負極活物質成形体中に含むことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項3】 ポリアクリル酸またはそのエステルを含むことを特徴とする鉛蓄電池用添加剤。

【請求項4】 ポリアクリル酸またはそのエステルと、ポリビニルアルコールおよび/または可溶性リグニンとを含むことを特徴とする鉛蓄電池用添加剤。

【請求項5】 硫酸第一スズ、硫酸第二スズ、コロイド状硫酸鉛よりなる群の内の少なくとも一つと、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルアルコール、可溶性リグニンよりなる群の内の少なくとも一つとを含むことを特徴とする鉛蓄電池用添加剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電気容量が大きく、充放電の繰り返しに伴う電気容量の低下の少ない鉛蓄電池およびその添加剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 鉛蓄電池は充放電の繰り返しに伴い、負極の電極活物質が電気化学反応に伴い、活物質の再結晶化が進行する結果、これらの粒子が成長し、電気的導通が断たれたり活物質の表面積が減少し、電池の容量が減少したり内部抵抗が増大する。従来、これらの電極活物質と集電体との導通を確保する目的で両極を容器の外側から圧縮して導通を確保する方策が採られてきたが、その効果は小さく、不十分であった。また電解液中に各種の添加物、例えば微粒のカーボンやポリビニルアルコール(PVA)等を添加する方法があるが、電解液中の沈殿や貯蔵中の腐敗等の問題があり、これに伴って効果も無くなるという欠点が有った。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこれらの従来の方法にくらべ、安定で、且つ安価な鉛蓄電池用の添加剤を見いだしたものである。本発明の第一の目的は鉛蓄電池の充放電サイクル寿命を延長させることにある。本発明の第二の目的は劣化した鉛蓄電池の容量を増大させ、劣化前に近い容量に回復させることにある。本発明の第三の目的は鉛蓄電池の内部抵抗を減少させ、大電流放電を可能にすることにある。本発明の第四の目的は鉛蓄電池の急速充電性能を向上させることにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ポリアクリル酸またはそのエステルを、電解液中および/または負極活物質成形体中に含む鉛蓄電池、および、ポリアクリル酸またはそのエステルとポリビニルアルコールとを、

電解液中および/または負極活物質成形体中に含む鉛蓄電池、ならびに、ポリアクリル酸またはそのエステルを含むことを特徴とする鉛蓄電池用添加剤、および、ポリアクリル酸またはそのエステルとポリビニルアルコールおよび/または可溶性リグニンとを含む鉛蓄電池用添加剤、および、硫酸第一スズ、硫酸第二スズ、コロイド状硫酸鉛よりなる群の内の少なくとも一つと、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルアルコール、可溶性リグニンよりなる群の内の少なくとも一つとを含む鉛蓄電池用添加剤である。

## 【0005】

【作用】 本発明者等は特開平10-228922号および特開平10-241677号において、鉛蓄電池の電解液中および/または活物質成形体中に微細な炭素粒子と、水溶性で耐酸性の有機高分子化合物、例えばポリビニルアルコールを添加することにより、従来の無添加の場合に比べ著しく充放電サイクル寿命を延長することができることを発見した。我々はその後の研究の結果、この効果は主として負極の水素過電圧の上昇効果により結晶性の硫酸鉛が活性鉛に再生されることによるものであると見いだした。さらにこの負極の水素過電圧を上昇させる効果の大きい物質として、ポリアクリル酸およびそのエステル、共重合体を見いだし、これらの化合物およびこれの化合物とポリビニルアルコールおよび/または可溶性リグニンとの混合物が鉛蓄電池の負極活物質の再生に極めて有効に作用し、鉛蓄電池用活性化剤として優れた性能を有することを見いだしたものである。また、その際、硫酸第一スズ、硫酸第二スズ、コロイド状硫酸鉛の少なくとも一つが共存すると、更に容量が大きく、内部抵抗が小さく、大電流の充放電に耐える電池とすることを見いだしたものである。

【0006】 すなわち、従来、鉛電池において、充放電が繰り返し行われると、負極の表面に硫酸鉛の結晶が次第に成長し、この成長した硫酸鉛の結晶は通常の充電では負極の水素発生電位において十分に分解されずにそのまま残り、いわゆるサルフェーションを起こし、次第に容量が減少する原因となっていた。ところが、電解液中にポリアクリル酸およびそのエステル、共重合体、または可溶性リグニンが存在する場合、あるいは更にこれに

40 ポリビニルアルコールが共存すると、これらの有機高分子が負極の表面に吸着し、水素過電圧を200ないし300mVも上昇させる結果、負極の電位が成長した硫酸鉛の結晶を分解するに充分な電位となり、充電電流が水素発生に浪費されることなく、負極の再生が短時間の充電でも効率良く行われることを見いだしたものである。また硫酸第一スズ、硫酸第二スズ、コロイド状硫酸鉛等が作用する機構は、充電の際に負極の活物質として生成する金属鉛の結晶の核として作用し、負極に付着しているSb, Feなどの不純物による水素発生点をスズや微50 細な金属鉛で覆って水素の発生を防止し、負極の充電効

率を向上させるものと考えられる。

【0007】本発明でポリアクリル酸およびそのエステル、共重合体を添加剤として用いた場合、ポリビニルアルコールを添加した場合に比べて優れている点は、添加剤を長期保管した場合の安定性が優れていることにあら。即ち、ポリビニルアルコール単体の水溶液では、数カ月で濁りが発生するのに対し、ポリアクリル酸およびそのエステル、共重合体を添加した場合には1年を経過しても異常が認められない。さらにポリアクリル酸およびそのエステル、共重合体にポリビニルアルコールおよび/または可溶性リグニンを添加すると、電池の再生効果もポリアクリル酸またはポリビニルアルコール単体の場合にくらべ、より大きな効果が得られることが認められた。本発明で用いるポリアクリル酸の共重合体としては、アクリル酸-スルホン酸コポリマー、アクリル酸-アクリル酸エステルコポリマー、アクリル酸-マレイン酸コポリマー等がある。

【0008】本発明で用いる添加剤の量は、鉛電池の電解液である10N硫酸中にポリアクリル酸0.001%ないし1%、およびポリビニルアルコールおよび/または可溶性リグニン0.001%ないし1%を添加するのが好ましく、添加方法は予め水溶液としたものを電解液に添加するか、粉末を電解液に添加して溶解させることもできる。硫酸第一スズ、硫酸第二スズ、コロイド状硫酸鉛は結晶核として作用するので、極めて微量でも有効であり、通常、電解液中に0.0001モルないし0.01モル程度存在することが好ましい。特に硫酸第一スズまたは硫酸第二スズは内部抵抗を小さくする効果が大きく、鉛板を極板として5モルの希硫酸を電解液を用い、これに硫酸第一スズを飽和濃度（約0.01モル）加えて、30サイクル充放電を繰り返すと負極表面に微細な金属鉛の結晶が生成し、内部抵抗が著しく低下する。

#### 【0009】

##### 【実施例】

【実施例1】鉛板を電極とし、10規定の硫酸を電解液として、これに無添加、ポリビニルアルコール0.03%、アクリル酸-アクリル酸エステルコポリマー0.03%、アクリル酸-マレイン酸コポリマー0.03%をそれぞれ添加した場合について平衡電位から単な方向に毎秒10mVで走査し、Hg-HgSO<sub>4</sub>電極に対する電位を記録した。その結果を図1に示す。この結果から明らかなように、無添加Aの場合には-1.3Vから既

に水の電気分解にともなう電流が流れ、硫酸鉛の還元が妨害されるのに対し、添加物を加えた系B、C、Dでは-1.5Vでも僅かな電流しか流れず、水素過電圧が大きく、水素の発生が阻止されて、硫酸鉛の還元が効率良く進行する。特にアクリル酸系の添加物を加えた系C、Dではその効果が顕著である。

##### 【0010】

【実施例2】鉛蓄電池の電解液に、(E)無添加、(F)ポリビニルアルコール0.03%、(G)アクリル酸-スルホン酸コポリマー0.03%、(H)ポリビニルアルコール0.01%，アクリル酸-マレイン酸コポリマー0.2%，硫酸第一スズ0.01モルをそれぞれ添加し、充電終了電圧2.75V、放電終了電圧1.0V、充電0.25C、放電0.5Cで充放電サイクル試験を行った。その結果、図2に示す様にアクリル酸-スルホン酸コポリマーを添加した(G)と、ポリビニルアルコール、アクリル酸-マレイン酸コポリマー、硫酸第一スズを添加した(H)は、無添加(E)，PVAのみを添加した従来品(F)にくらべ、著しい充放電サイクル寿命の改善が認められた。

##### 【0011】

【発明の効果】以上の説明から明らかな通り、本発明の鉛蓄電池では、充放電の繰り返しによる電池容量の低下が少なく、且つ長寿命であり、微量の添加により鉛蓄電池の寿命を著しく延長することが出来、例えば電気自動車、無停電電源装置等の電池として好適な電池を提供できるものである。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池添加剤の水素過電圧を従来品と比較したグラフである。

【図2】本発明の電池の充放電サイクル寿命を従来品と比較したグラフである。

##### 【符号の説明】

A：添加剤を含まない電解液中の電位-電流特性

B：PVAのみを含む電解液中の電位-電流特性

C：本発明の添加剤アクリル酸ポリマーを含む電解液中の電位-電流特性

D：本発明の添加剤アクリル酸-マレイン酸コポリマーを含む電解液中の電位-電流特性

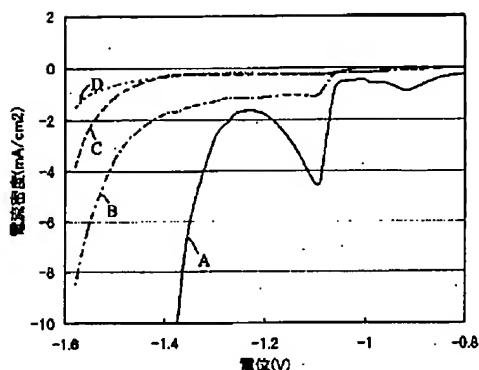
E：従来の電池の充放電に伴う容量の変化。

F：従来の他の電池の充放電に伴う容量の変化。

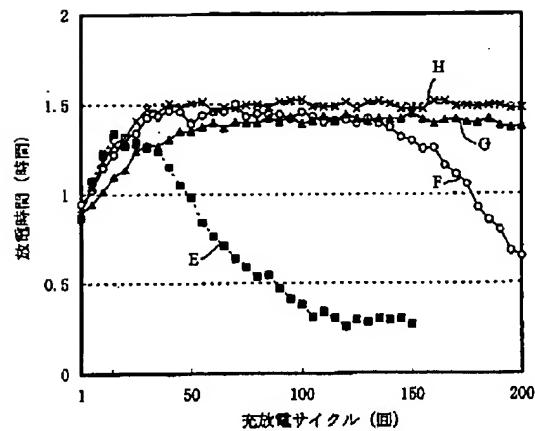
G：本発明の電池の充放電に伴う容量の変化。

H：本発明の他の電池の充放電に伴う容量の変化。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 小沢 昭弥  
愛知県一宮市千秋町浮野字陽受39

F ターム(参考) 5H028 AA01 AA06 EE04 EE06 FF02  
FF09  
5H050 AA02 AA07 AA08 BA09 CA06  
CB15 DA03 DA09 EA01 EA23  
EA28